

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24510139

研究課題名(和文) 高分子ミセルを鋳型とする卵黄 - 卵殻型無機ナノ粒子の合成と構造制御

研究課題名(英文) Synthesis and structure control of yolk-shell inorganic nanoparticles by templating polymeric micelles

研究代表者

中島 謙一 (NAKASHIMA, KENICHI)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10104720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、卵黄部を金あるいは銀ナノ粒子とし、卵殻部をシリカとする卵黄 - 卵殻型ナノ粒子の合成を試みた。合成は、われわれが開発した中空シリカナノ粒子の合成法(J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1534)を拡張して行った。卵黄 - 卵殻型ナノ粒子は得られたが、生成収率が低かった。鋳型高分子の種類を変えるなど種々の方法で生成収率の増加を試みたが、今までのところ、顕著な改善はみられていない。今後は、卵黄部となる金属ナノ粒子に対する鋳型高分子の結合量を増やす方法を検討するなどして、生成収率のさらなる向上を図る必要がある。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized gold-silica (and silver-silica) yolk-shell nanoparticles. The synthesis is based on a novel technique which is developed from our earlier method for silica hollow nanoparticles (J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1534). We have succeeded in obtaining gold-silica (and silver-silica) yolk-shell nanoparticles. However, the yields of the yolk-shell nanoparticles are low for both gold-silica and silver-silica cases. We have tried to increase the yields by several modifications such as changing a template polymer. However, the yields have not been improved significantly. It seems necessary to increase the amount of the adsorbed template polymers on the core (yolk) nanoparticles to increase the yields of the yolk-shell nanoparticles.

研究分野：ナノ化学、材料化学、高分子化学

キーワード：卵黄 - 卵殻型ナノ粒子 高分子ミセル 鋳型合成

1. 研究開始当初の背景

卵黄 - 卵殻型 (yolk-shell) ナノ粒子とは、図 1 に示すように、卵黄部 A と卵殻部 B の間に空隙を有するナノ粒子のことである。

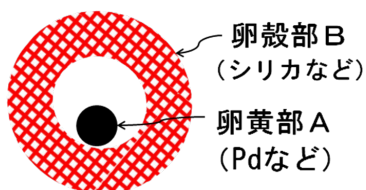


図 1 . 卵黄 - 卵殻型ナノ粒子の構造の模式図

卵黄部には主に金、銀、パラジウムなどが用いられ、卵殻部にはシリカや二酸化チタンなどが用いられている。このような粒子は、卵黄部を卵殻部で保護できること、空隙に薬物等を充填できることなどの特徴により多様な応用の可能性あり、近年、非常に注目を浴びている (総説: X. Wu and D. Xu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*,1516)。例えば、パラジウム - シリカ (卵黄 - 卵殻) 触媒がハロゲン化アールの鈴木カップリング反応において非常に高い活性を示すことが報告されている (J. C. Park et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15772)。

卵黄 - 卵殻型粒子の合成には、これまで主に二種類の方法が採られてきた。ひとつは、コア - シェル (A - B) 粒子を合成した後、化学処理などでエッチングを行ってコア A を部分的に削り取る方法である。もうひとつの方法は、コア A のまわりを犠牲材料 C でコーティングした後、さらにシェル B でコーティングし、最後に焼成などによって犠牲材料 C を取り除く方法である。しかし、第 1 の方法では、コア A を削って卵黄部を作製するので、その形とサイズの制御が難しいという欠点があり、第 2 の方法では粒子同士の融着が起こりやすいという欠点がある。従って、これらの欠点を克服する新たな方法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、従来の方法と異なり、非対称

型トリブロック共重合体から形成される高分子ミセルを鋳型として用いる方法を開発することを目的とした。方法の概要を、卵黄部が金ナノ粒子で卵殻部がシリカの場合を例にとって説明する。非対称型トリブロック共重合体には、例えば、ポリ (スチレン-*b*-2-ビニルピリジン-*b*-エチレンオキシド) (略称: PS-*b*-PVP-*b*-PEO) を用いる。まず、PS-*b*-PVP-*b*-PEO と金ナノ粒子を N,N-ジメチルフォルムアミド (DMF) に溶解・分散させ、その溶液を水に対して透析することにより、金ナノ粒子を PS-*b*-PVP-*b*-PEO が取り囲んだ構造の複合ミセルを得る。この時、PS は水に溶けないので金ナノ粒子とともにコアを形成し、PVP はシェル、PEO はコロナを形成する。この溶液にシリカ前駆体としてテトラエトキシシランを加え、ゾル - ゲル反応によって PVP シェル層内でシリカを形成させる。最後に、焼成により鋳型ポリマーを除いて卵黄 - 卵殻型 (金-シリカ) ナノ粒子を得る。

この方法では、高分子ミセルのコア部分が卵黄 - 卵殻型ナノ粒子の空洞の鋳型となり、シェル部分が卵殻物質形成の反応場として働き、コロナの部分が中間体ナノ粒子の凝集を防ぐ安定化層として働く。従って、この方法には、() コアを構成する高分子の鎖長を調整することによって空洞サイズを調節できる、() シェルを構成する高分子の鎖長を調整することによって卵殻層の厚さを調節できるという特徴がある。この特徴を利用して、PS ブロックの鎖長を変化させることにより空洞サイズを制御し、PVP 鎖長を変化させることによりシリカ層の厚さを制御することを試みる。

3. 研究の方法

(1) 金 - 高分子複合ミセルの合成

PS-*b*-PVP-*b*-PEO と金ナノ粒子を DMF に溶解・分散した後、透析法によって溶媒を段階的に pH 3 の水に置き換えて、金ナノ粒子の

まわりを PS コアが被覆し、さらに PVP シェル、PEO コロナが取り囲んだ構造の金 - 高分子複合ミセルを得る。この場合、金ナノ粒子は既存の方法によって予め合成しておく。複合ミセルの PS コア、PVP シェル、PEO コロナのサイズは、共重合体の各ブロックの鎖長に応じて、数十ナノメートル程度の大きさとなる。pH 3 の酸性条件下では、PVP ブロックはプロトン化して陽イオンとなっており、静電反発によって伸張したコンフォメーションをとる。得られた複合粒子は走査型及び透過型電子顕微鏡測定で特性解析を行う。

(2) 金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の合成

前記の金 - 高分子複合ミセル溶液にシリカ前駆体の TEOS を加えると、TEOS は主にミセルの PVP シェル層に取り込まれ、そこでゾル - ゲル反応が起こり、シリカが形成される。シリカ層が形成された後、約 500 で焼成して鑄型高分子を取り除き、金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子を得る。得られた金 - シリカナノ粒子は透過型電子顕微鏡で空洞サイズとシリカ層の厚さを測定する。

(3) 銀 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の合成

前記 (1) ~ (2) の操作において、金ナノ粒子を銀ナノ粒子に置き換えて、銀 - シリカナノ粒子を合成する。

また、前述の (1) ~ (3) の実験において、鑄型高分子を PS-*b*-PVP-*b*-PEO から他のトリブロック共重合体あるいはテトラブロック共重合体へ置き換えて比較検討を行う。

4. 研究成果

(1) 2012 年度

PS-*b*-PVP-*b*-PEO を鑄型高分子として用い、金-シリカナノ粒子の合成を試みた。「3. 研究の方法」に述べた方法に従って操作したが、金-シリカナノ粒子の生成収率が極めて低かった。これは、PS-*b*-PVP-*b*-PEO があまり金ナノ粒子に結合しなかったためと考えられる。

そこで、まず、金ナノ粒子に対して、チオール基 (SH) を有するポリスチレン (PS) ホモポリマーを結合した。この時、チオール基は金ナノ粒子に対するアンカーとして働く。その PS 被覆金ナノ粒子と PS-*b*-PVP-*b*-PEO を DMF に溶解、分散した後、透析法によって溶媒を段階的に水に置き換えて、金ナノ粒子のまわりを PS コアが被覆し、さらに PVP シェル、PEO コロナが取り囲んだ構造の金 - 高分子複合ミセルを得た。得られた複合粒子は電子顕微鏡測定で特性解析を行った。

前記の金 - 高分子複合ミセルは、酸性条件下では、PVP ブロックがプロトン化して陽イオンとなっており、静電反発によって伸張したコンフォメーションをとる。そこに、シリカ前駆体の TEOS を加えて、TEOS をミセルの PVP シェル層に取り込ませた。その後、ゾル - ゲル反応によって、PVP シェル層にシリカを形成させた。シリカ層が形成された後、約 500 で焼成して鑄型高分子を取り除き、金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子を得た (図 2)。

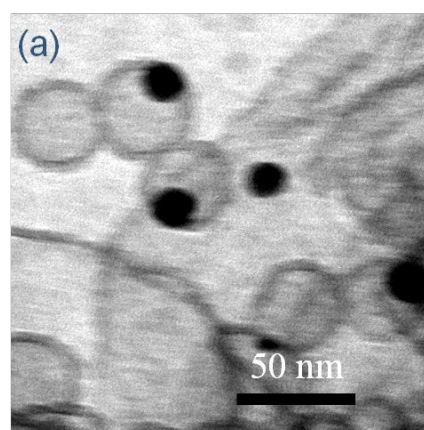


図 2 . 金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の TEM 写真

PS-*b*-PVP-*b*-PEO を金ナノ粒子に直接結合させた場合に比べ、SH を含む PS ホモポリマーでプレ・コーティングした場合は、金 - シリカナノ粒子の生成収率が一定程度改善したが、十分なものではなかった。

(2) 2013 年度

当年度は銀-シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子

の合成を試みた。まず、銀ナノ粒子にチオール基を有する PS ホモポリマーを結合した。これと PS-*b*-PVP-*b*-PEO を DMF に溶解、分散した後、透析法によって溶媒を段階的に水に置き換えて、銀ナノ粒子のまわりを PS コアが被覆し、さらに PVP シェル、PEO コロナが取り囲んだ構造の銀 - 高分子複合ミセルを得た。得られた複合ナノ粒子は電子顕微鏡測定で特性解析を行った。

前記の銀 - 高分子複合ミセル溶液中にシリカ前駆体の TEOS を加えて、TEOS をミセルの PVP シェル層に取り込ませた。その後、ゾル - ゲル反応によって、PVP シェル層にシリカを形成させた。シリカ層が形成された後、約 500 で焼成して鑄型高分子を取り除き、銀 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子を得た。得られた銀 - シリカナノ粒子を透過型電子顕微鏡で測定したところ、シリカの中に銀ナノ粒子が入った粒子の数が少なく、大半は金ナノ粒子と中空シリカ粒子が別々に存在した。

(3) 2014 年度

前年度まではトリブロック共重合体の PS-*b*-PVP-*b*-PEO を鑄型としてきたが、卵黄 - 卵殻ナノ粒子の生成収率が良くなかったので、鑄型高分子をテトラブロック共重合体の PDMAAA-*b*-PNIPAM-*b*-PMAPTAC-*b*-PEO へ変更して金 - シリカナノ粒子の合成を試みた。この鑄型高分子の場合、PDMAAA ブロックが金ナノ粒子へのアンカーとなる。PNIPAM は LCST (32) 以上で水に不溶化するので、32 以上で反応を行わせれば、このブロックが空洞の鑄型となる。PMAPTAC ブロックは水に可溶であるので、このドメインがシリカ生成の反応場として働き、PEO は反応中間体粒子の融着を防ぐ保護層として働く。

PDMAAA ブロックを水溶液中、アルカリ条件下で金ナノ粒子に結合させた後、溶液温度を 32 以上に上げて PNIPAM ブロックを不溶化した。そこに、シリカ前駆体の TEOS

を加えて、TEOS をミセルの PMAPTAC ドメインに取り込ませた。その後、ゾル - ゲル反応によって、PMAPTAC ドメインにシリカを形成させた。シリカ層が形成された後、約 500 で焼成して鑄型高分子を取り除き、金 - シリカナノ粒子を得た。得られた試料を透過型電子顕微鏡で測定したところ、金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の生成収率は低かった。

(4) 2015 年度

当年度は HS-PNIPAM-*b*-PMAPTAC-*b*-PEO を鑄型高分子として金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) 及び銀 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の合成を試みた。この鑄型高分子の場合、SH 基が金及び銀ナノ粒子へのアンカーとして働く。残りの各ブロックの役割は前年度の場合と同じである。

鑄型高分子と金 (あるいは銀) ナノ粒子を水溶液中で混合し、両者を結合させた。その後、溶液温度を 32 以上に上げて PNIPAM ブロックを不溶化した。そこに、シリカ前駆体の TEOS を加えて、ゾル - ゲル反応によりミセルの PMAPTAC ドメインにシリカを形成させた。ゾル - ゲル反応終了後、試料を約 500 で焼成して鑄型高分子を取り除き、金 - シリカ (あるいは銀 - シリカ) ナノ粒子を得た。得られた試料を透過型電子顕微鏡で測定したところ、金 - シリカ (卵黄 - 卵殻) 及び銀 - シリカ (卵黄 - 卵殻) ナノ粒子の生成収率は低かった。

今後の課題は、金属 - シリカナノ粒子の生成収率の改善である。そのためには金属ナノ粒子への鑄型高分子の結合量を増やす方法を検討する必要があると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件) 以下は代表的な 7 件
(1) Mohammad Mydul Alam, Kimiko Hashimoto, Chihiro Yamaguchi, Shin-ichi Yusa, Kenichi

Nakashima, Synthesis of zinc borate hollow nanosphere using polymeric micelles with core-corona architecture as a template, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, Vol. 88, pp.124-126, 2015. doi:10.1246/bcsj.20140238

(2) Nhut Minh Dang, Wen-Wen Zhao, Shinichi Yusa, Hideyuki Noguchi, Kenichi Nakashima, Cobalt oxide hollow nanoparticles as synthesized by templating tri-block copolymer micelle with core-shell-corona structure: a promising anode material for lithium ion batteries, *New Journal of Chemistry*, 査読有, Vol. 39, pp. 4726-4730, 2015. DOI: 10.1039/c5nj00058k

(3) Manickam Sasidharan and Kenichi Nakashima, Core_Shell_Corona Polymeric Micelles as a Versatile Template for Synthesis of Inorganic Hollow Nanospheres, *Account of Chemical Research*, 招待論文, Vol. 47, pp. 157-167, 2014. 10.1021/ar4001026

(4) Mohammad Mydul Alam, Haruki Yamahana, Bishnu Prasad Bastakoti, Hom Nath Luitel, Wenwen Zhao, Yusuke Yamauchi, Takanori Watari, Hideyuki Noguchi, Kenichi Nakashima, Synthesis of Hollow Silica Nanosphere with High Accessible Surface Area and Their Hybridization with Carbon Matrix for Drastic Enhancement of Electrochemical Property, *Applied Surface Science*, 査読有, Vol. 314, pp. 552-557, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.030>

(5) Mohammad Mydul Alam, Wei Ji, Hom Nath Luitel, Yukihiro Ozaki, Takanori Watari, and Kenichi Nakashima, Template free synthesis of dendritic silver nanostructures and their application in surface-enhanced Raman scattering, *RSC Advances*, 査読有, Vol. 4, pp. 52686-52689, 2014. DOI: 10.1039/c4ra10113h

(6) Shuo Zhai, Yukitaka Manako, Shin-ichi Yusa, and Kenichi Nakashima, Synthesis of Nanometer-sized Hollow Calcium Tungstate

Particles by Using Micelles of Poly(styrene-*b*-acrylic acid-*b*-ethylene oxide) as a Soft Template, *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 42, pp. 735-737, 2013. doi:10.1246/cl.130210

(7) Shuo Zhai, Shin-ichi Yusa, and Kenichi Nakashima, Synthesis of Hollow Zinc Oxide Nanoparticles by Templating Micelles of Poly(styrene-*b*-acrylic acid-*b*-ethylene oxide) in Aqueous Solutions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, Vol. 86, pp. 884-890, 2013. doi:10.1246/bcsj.20130073

〔学会発表〕(計9件)以下は代表的な5件

- (1) Kenichi Nakashima, Yukitaka Manako, and Taufik A. Natsir, Luminescent Hollow Nanoparticles: Synthesis and Properties, RACI Physical Chemistry 2016 Meeting, 2016年2月2日~2月5日, Christchurch (New Zealand).
- (2) Kenichi Nakashima, Novel Approach to Synthesize Hollow and Yolk-Shell Nanoparticles: Use of Polymeric Micelle Template, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2015年11月25日~11月27日, アークス佐世保(長崎県・佐世保市).
- (3) Kenichi Nakashima, Inorganic Hollow Nanoparticles: Synthesis and Their Applications, International Conference ICAMN-2014, 2014年11月4日~11月6日, Kathmandu (Nepal).
- (4) Kenichi Nakashima, A Novel Technique to Synthesize Hollow Inorganic Nanoparticles - Use of Polymeric Micelle Template with Core-Shell-Corona Architecture, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014年8月24日~8月30日, 福岡大学(福岡県・福岡市).
- (5) Kenichi Nakashima, Core-Shell-Corona Polymeric Micelles as a Smart Template for

the Synthesis of Inorganic Hollow Nanoparticles, 21st Joint-Seminar of KB-CSJ and BB-KCS, 2013年6月12日～6月14日, Busan (Korea).

〔その他〕
ホームページ等
<http://extwww.cc.saga-u.ac.jp/~nakashik/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島謙一 (NAKASHIMA KENICHI)
研究者番号：10104720
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授

(2) 研究分担者

渡 孝則 (WATARI TAKANORI)
研究者番号：10136541
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授